UEBER
INTRAMOLEKULARE WANDERUNG
VON ATOMGRUPPEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 28. APRIL 1902

VON

HEINRICH KÖRBER

AUS

WÜRZBURG.

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

Meinen

Teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *W. Wislicenus* vom November 1900 bis April 1902 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für den mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährten Beistand, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Ueber intramolekulare Wanderung von Atomgruppen.

Seit geraumer Zeit erwecken die Umlagerungen, welche organische Moleküle spontan oder in Folge irgend einer Einwirkung erleiden, das Interesse der Chemiker. Namentlich zahlreich sind jene Veränderungen, bei welchen Wasserstoffatome von einer Bindungsstelle im Molekül zu einer andern wandern. Es sind dies die Fälle, welche das unter den Bezeichnungen „Tautomerie, Desmotropie, Pseudomerie etc." bekannte Erscheinungsgebiet umfassen. Bekanntlich finden solche Umlagerungen so leicht statt, dass sie sich in den meisten Fällen der direkten Beobachtung entziehen und nur indirekt nachgewiesen werden können. Es soll hier nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass mit diesen Wasserstoffwanderungen gleichzeitig eine Verlegung von Doppelbindungen stattfindet, und dass es nach der Ansicht von *W. Wislicenus*[1]) sogar wahrscheinlich ist, dass die Verlegung von Doppelbindungen der primäre Vorgang ist, der den Platz-

[1]) Über Tautomerie. Ahrens Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge. Enke Stuttgart 1887 S. 223.

wechsel von Wasserstoffatomen als sekundären Vorgang veranlasst. Jene organischen oder anorganischen Atomgruppierungen, bei denen diese Erscheinungen beobachtet worden sind, wurden von *C. Laar*[1]) systematisch zusammengestellt.

Seltener aber ebenfalls in manchen Einzelfällen schon früher beobachtet sind Umlagerungen, bei denen ganze Atomgruppen ihren Platz im Molekül wechseln. Ein bekanntes Beispiel hiefür sind die „Beckmann'schen Umlagerungen" von Ketoximen in Säureamide.

Ein spezielles Interesse unter diesen Reaktionen beanspruchen nun jene Umlagerungen, bei welchen dieselben Atomgruppirungen wie bei den Tautomeriefällen in Betracht kommen und die sich von diesen nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von Wasserstoffatomen Alkyl- und Acylgruppen ihren Platz wechseln, während die Verlegung der Doppelbindung dieselbe ist.

Soweit das Gebiet bis jetzt überblickt werden kann, lässt sich als allgemeines Resultat feststellen, dass die Umlagerung dem Sinne nach dieselbe ist bei den Wasserstoff und Alkylverbindungen, dass aber die Leichtigkeit mit der die Umlagerung eintritt bei den Wasserstoffverbindungen ungemein viel grösser ist, als bei den Alkylderivaten. Die letzteren lagern sich zumeist erst um wenn die Temperatur etwa 200° beträgt, während die ersteren dies auch bei niedriger Temperatur von selbst thun, so dass sich, wie erwähnt, die Umlagerung nur

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 18. 648 (1885) 19. 730 (1886).

in sehr seltenen Fällen direkt erkennen lässt und meistens erst aus Analogieen und komplizirten Thatsachenreihen hypothetisch geschlossen werden kann.

Dieser Vergleich ist es, der den beobachteten Umlagerungserscheinungen ein allgemeineres Interesse verleiht. Ein lückenloses Bild wird sich aber schwerlich ergeben. Dies hat seinen Grund darin, dass einerseits die tautomere Umlagerung der Wasserstoffverbindungen häufig durch die subtilsten Methoden nicht mehr experimentell erkannt werden kann, während andererseits bei den Alkylverbindungen ein so grober Eingriff, wie das Erhitzen auf höhere Temperatur ist, nötig wird, um die Vorgänge auszulösen. Auf diesen letzteren Punkt wollen wir noch einen Blick werfen. Der Umstand, dass überhaupt Umlagerungen eintreten, zeigt, dass das im Beginne vorhandene System in sich sozusagen eine Spannung besitzt, die sich auszugleichen strebt, dass aber in den bestehenden Bindungen zwischen den Atomen des Moleküls ein gewisser Widerstand gegen diesen Ausgleich besteht. Das Wasserstoffatom ist hiebei am wenigsten fest gebunden und da es sich hier um, wenn auch nur schwache Säuren handelt, so scheint dieser Umstand mit der Fähigkeit des Wasserstoffatoms, durch elektrolytische Dissociation sich loszulösen, zusammenzuhängen [1]). Diese

[1]) Analoge Betrachtungen lassen sich bei Basen bezüglich der Wanderung des Hydroxylgruppen anstellen, die als Hydroxylion abzudissociiren vermögen. Solche Umlagerungen sind in der That von Hantzsch und seinen Schülern im Gebiete der „Pseudobasen“ beobachtet worden.

elektrolytisch dissociirenden Kräfte wirken aber in weit geringerem Grade auf Alkylgruppen und, um diese loszulösen, bedarf es des Einflusses hoher Temperaturen. Es leuchtet ein, dass hiebei aber alle Bindungen im Molekül, nicht nur die der Alkylgruppen, gelockert werden und so ist es verständlich, wenn unter solchen Umständen neben der Umlagerung Zersetzungen nebenher gehen oder sogar das Uebergewicht gewinnen und allein zur Beobachtung gelangen.

Eine weitere Gelegenheit zu Umlagerungen bieten, wie kurz angefügt werden soll, die Zustände während des Verlaufs chemischer Umsetzungen. Dass solche bei der bekannten Einwirkung von Halogenalkylen auf Metallverbindungen stattfinden, ist allgemein bekannt und von *W. Wislicenus*[1]) ausführlich begründet worden.

Von den direkten Umlagerungen sind wohl zu unterscheiden die indirekten Umlagerungen, bei welchen irgend eine Substanz zunächst an ein Molekül angelagert wird und hierauf, ohne dass diese Zwischenphase erkennbar wäre, eine Wiederabspaltung in anderem Sinne erfolgt. Das Resultat kann identisch sein mit dem der direkten Umlagerung, es lassen sich aber wesentliche Unterschiede, namentlich auch in den äusseren Bedingungen der Reaktion feststellen. Hievon wird sich in dieser Arbeit ein lehrreiches Beispiel finden.

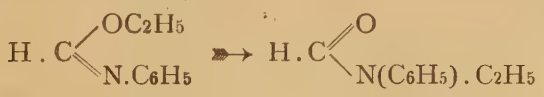
---

[1]) Tautomerie S. 224. ff. (1897). Annalen d. Chemie 312. 52 ff. 1900.

Meine Versuche knüpfen zunächst an eine Arbeit, die im Würzburger Laboratorium von *M. Goldschmidt*[1]) ausgeführt wurde, an. Nach ihm lassen sich die Imidoäther nach ihrem Verhalten beim Erhitzen in zwei Gruppen einteilen.

1. Diejenigen, die nach der Pinner'schen Reaktion aus Nitrilen und Alkoholen unter Vermittlung von Chlorwasserstoff dargestellt werden können, zerfallen, wie für einzelne Fälle schon lange bekannt ist, wieder in ihre Komponenten:

2. Zur zweiten Gruppe gehören die am Stickstoff substituirten Aether. Für diese hat *M. Goldschmidt* festgestellt, dass sie durch Erhitzen mehr oder weniger glatt in Säureamide umgelagert werden. So verwandelt sich der Formimidoäthyläther in Aethylformanilid

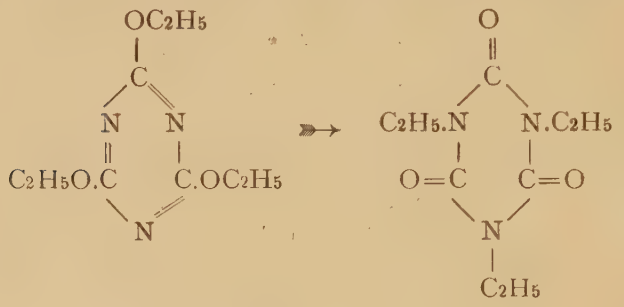


und es scheint nach weiteren Beispielen, als ob diese Reaktion allgemein wäre. Für eine besondere Abteilung, nämlich die cyklischen Imidoäther, die man gewöhnlich als „Lactimäther" bezeichnet, ist dieselbe Umlagerung gelegentlich schon beobachtet

---

[1]) Dissertation Würzburg 1901 Ber. des deutsch. chem. Ges. 33. 1467. (1900).

worden. So ist von *A. W. Hofmann*[1]), *Mulder*[2]) und *Ponomareff*[3]) beobachtet worden, dass die normalen Cyanursäureäther bei längerem Erhitzen auf 180—200° in die Isocyanursäureester übergehen.



Es ist mir gelungen auch in der Harnsäuregruppe „Lactimäther“ durch einfaches Erhitzen in „Lactamäther“ zu verwandeln, wie in Folgendem mitgeteilt werden wird. Es besteht mithin bei den Alkylverbindungen eine ganz augenscheinliche Tendenz zum Uebergang der Isoamidform in die Säureamidform

und es liegt hiebei sehr nahe, bei den Wasserstoffverbindungen das Gleiche vorauszusetzen. Bei diesen ist bisher keine Isomerie im Sinne der obigen Formeln bekannt. Man wird nun nicht im Zweifel sein der einzig bestehenden Form die zweite also

[1]) Ber. des deutsch. chem. Ges, 3. 273 (1870).
[2]) Ber. des deutsch. chem. Ges. 16 R. 360 (1883).
[3]) Ber. des deutsch. chem. Ges. 18 3266 (1885).

die Säureamidformel zu geben, die sich als soweit bevorzugt erweist. Dieser Schluss ist von *W. Wislicenus* (a. a. O.) gezogen worden und seine Annahme wird durch neuere Arbeiten auf diesem Gebiete durchweg gestützt [1]). So bilden diese Umlagerungen ein wichtiges Glied in der Kette des chemischen Konstitutionsbeweises der Säureamide und ihrer Salze und werfen auch, wie früher von *W. Wislicenus* dargelegt wurde, ein Licht auf die Frage über den Verlauf der Umsetzungsreaktionen von Metallsalzen und Halogenalkylen.

Dass auch in ganz anderen Körpergruppen durch Erhitzen Umlagerungen eintreten können, beweist die Umlagerung von O-Acetylacetessigester in Diacetessigester

$$\begin{array}{l} CH_3.C.OCOCH_3 \\ \quad\| \\ COOC_2H_5C.H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3.C{:}O \\ \quad| \\ COOC_2H_5CH.COCH_3 \end{array}$$

dies bedeutet eine Tendenz zur Umlagerung von Enol- in Ketogruppen

$$\begin{array}{l} -C-O- \\ \quad\| \\ -C- \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -C=O \\ \quad| \\ -C- \end{array}$$

die ja beim Acetessigester auch nach zahlreichen Untersuchungen wahrscheinlich ist.

---

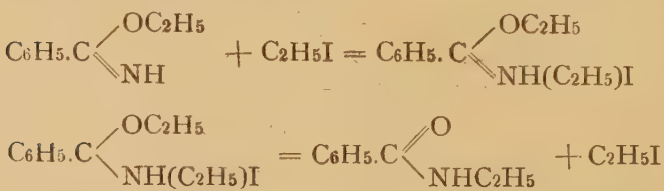
[1]) Vergl. z. B. Hantzsch und Voegelen Ber. 34 3142 (1900)

I. Kapitel.

Umlagerung von Benzimido-β-Chlor-Aethyläther in β-Chloräthylbenzamid — eine indirecte Umlagerung.

Von der von *M. Goldschmidt* bei den Imidoäthern beobachteten direkten Umlagerung muss man die indirekten Umlagerungen unterscheiden, welche durch Alkyljodide hervorgerufen werden. Am eingehendsten studirt worden ist diese Reaktion von *Wheeler* und *Johnsohn*[1]). Nach den Angaben dieser Forscher gibt Benzimidoäthyläther beim Erhitzen mit Alkyljodid auf 100° — Aethylbenzamid

Sie betrachten diesen Vorgang aber nicht als einfach, sondern nehmen an, dass sich in der ersten Phase Aethyljodid anlagere, in der zweiten dagegen in anderer Weise wieder abspalte.



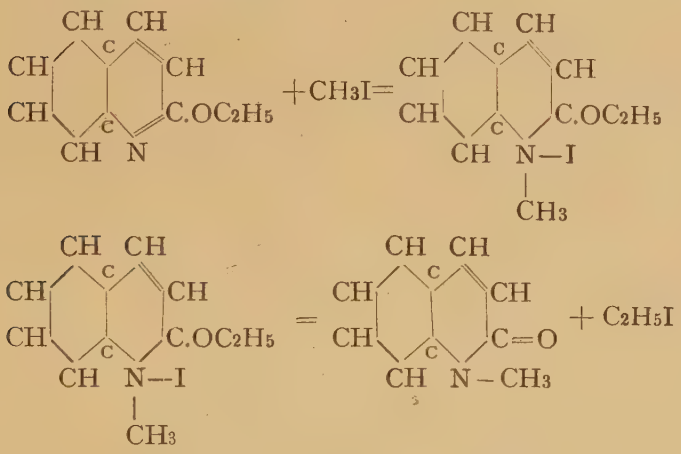
Dies ist wohl begründet und schon eine ältere Angabe von *Knorr*[2]) gibt über den Verlauf der

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 32 41 (1899).
American Journal 21 185 (1898).
American Journal 23 140 (1900).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 929 (1897).

Reaktion völligen Aufschluss. Darnach gibt Aethylcarbostyril beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100°, ja langsam schon in der Kälte, Methylchinolon. Dies lässt sich wohl nur mit Hülfe der folgenden Gleichungen verstehen.

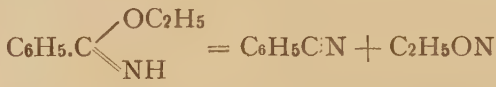


Das zugesetzte Alkyljodid beteiligte sich hienach augenscheinlich an der Reaktion.

Von der direkten von *M. Goldschmidt* studirten Umlagerung unterscheidet sich die eben geschilderte indirekte in drei wesentlichen Punkten, die wir hier hervorheben müssen.

1. Bei der indirekten Umlagerung beteiligt sich ein Alkyljodid, welches sich in einem Spezialfall nach der Reaktion allerdings wieder unverändert vorfindet, nämlich dann, wenn wie bei dem *Wheeler-Johnson*'schen Versuch der Imidoäther und das Alkyljodid dieselbe Alkylgruppe enthalten. Nur in diesem Falle kann man überhaupt von einer (scheinbaren) „Umlagerung" sprechen.

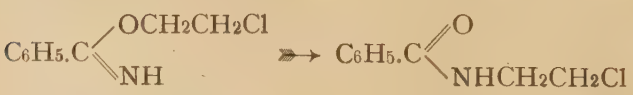
2. Der indirekten Umlagerung lassen sich alle Imidoäther ohne Ausnahme unterwerfen. Die direkte Umlagerung dagegen durch Erhitzen lässt sich nur bei den am Stickstoff substituirten beobachten, die anderen Pinner'schen aus Nitrilen darstellbaren Aether zerfallen in Nitril und Alkohol, so auch der von *Wheeler* und *Johnson* benutzte Benzimidoäthyläther.



3. Die indirekte Umlagerung geht langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch jedoch bei 100° (auf dem Wasserbad) vor sich. Zur direkten Umlagerung bedarf es einer höheren Temperatur.

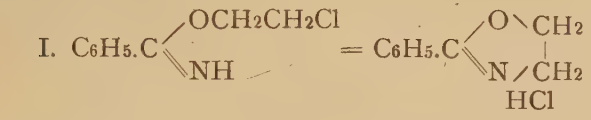
Nun findet sich in der Litteratur eine Angabe über die Umlagerung eines Pinner'schen Imidoäthers, die schon bei Wasserbadtemperatur und ohne Zusatz eines Alkyljodids verläuft nach den unter 1. angegebenen Kennzeichen also eine direkte Umlagerung sein müsste, nach den unter 2 und 3. angeführten Verhältnissen aber zu den indirekten Umlagerungen gehören muss.

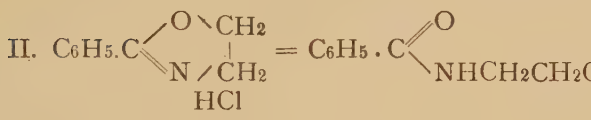
Es ist der von *Gabriel* und *Neumann* [1]) beobachtete Uebergang des nach der Pinner'schen Methode aus Benzonitril und Aethylenchlorhydrin dargestellten Benzimido-β-Chloräthyläthers in β-Chloräthylbenzamid



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25 2386 (1892).

Diese Reaktion erschien den genannten Autoren als eine „einfache Umlagerung“. Im Gegensatz zu dieser Meinung liess sich nun beweisen, dass der Vorgang in zwei Phasen verläuft und der *Wheeler-Johnson*'schen Reaktion völlig entspricht. Der Zusatz eines Alkyljodids ist hiebei nicht nötig, da es in Form der Chloräthylgruppe ja bereits im Molekül enthalten ist. Nunmehr stellt sich die Umlagerung folgendermassen dar:





Ebensowenig wie also ein Halogenalkyl hinzugesetzt zu werden braucht, ebensowenig wird es schliesslich in Freiheit gesetzt. Die in der ersten Phase eintretende „Anlagerung“ führt zu einem Ringschluss, bei dem salzsaures Phenyloxazolin entsteht. Solche Fälle hat *Willstädter*[1]) intramolekulare Alkylirungen genannt. Die Wiederabspaltung wird in der zweiten Phase lediglich zu einer Ringspaltung, deren Resultat das β-Chloräthylbenzamid ist.

Um dies experimentell zu beweisen, mussten die beiden Phasen I und II einzeln nachgewiesen werden, was durch den Umstand erleichtert wird, dass das Chlor zu Anfang an Alkyl gebunden also

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34 139 (1900).

nicht abdissociirbar ist und ebensowenig am Schluss. Nach der ersten Phase ist das Chlor aber als Salzsäure vorhanden, mithin muss es also in wässriger Lösung als Chlorion abspaltbar und mit Hülfe von Silbernitrat fällbar sein. So verhält es sich denn auch in der That und nur die Reaktion I bedarf einer unwesentlichen Aenderung um genau den Thatsachen zu entsprechen, wie dies später in den Gleichungen Ia und Ib dargestellt werden wird. Dass es hier in dem besonderen Fall gelingt die Reaktion vorübergehend nach der ersten Phase aufzuhalten, bestätigt auch die bisher nur hypotetische Annahme *Wheeler Johnson*'s von der Zweiphasigkeit ihrer Reaktion. Uebrigens haben schon *Gabriel* und *Neumann* eine Beobachtung verzeichnet, welche darauf hindeutet, dass bei der Umlagerung ein wieder verschwindendes Zwischenprodukt entsteht. Sie sagen nämlich (a. o. o. Seite 2386). Verdunstet man die ätherische Lösung des Benzimidochloräthyläthers auf dem Wasserbad, so bleibt zunächst ein Oel, welches aber bei weiterem Verweilen auf dem Wasserbad von den Rändern der Schale aus krystallisirt und schliesslich fast völlig wieder schmilzt." Eine Erklärung dieses Verhaltens haben sie aber nicht zu geben versucht. Nach der Gleichung I vermutete ich in dieser vorübergehend erstarrenden Substanz das salzsaure Salz des Phenyloxazolins, sie erwies sich aber als der salzsaure Benzimidoäthyläther, wofür unten die Erklärung gegeben wird.

Benzimido-β-Chloräthyläther Hydrochlorid.

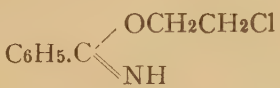
Das salzsaure Salz des Bezimido β-Chloräthyläthers wurde nach den Angaben von *Gabriel* und *Neumann*[1]) durch halbstündiges Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine Mischung von 4 g Aethylenchlorhydrin und 5 g Benzonitril unter gleichzeitiger Eiskühlung eingeleitet.

$$C_6H_5CN + CH_2OH.CH_2Cl + HCl =$$

Den weiteren Angaben der genannten Forscher genau folgend erhielt ich das Salz als weisse Kristallmasse von dem Schmelzpunkt 147—148°. Bezüglich des letzteren wurde aber eine Aenderung beim Verweilen der Substanz im Exsikkator beobachtet. Nach ungefähr zwei Tagen war der Schmelzpunkt regelmässig auf 152—154° gestiegen, was ich durch öftere Versuche wiederholt konstatirte.

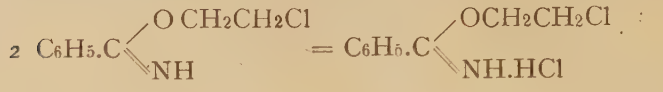
Verlauf der Umwandlung des Benzimido β-Chloräthyläthers in β-Chloräthylbenzamid.

Durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit kalter verdünnter Natronlauge und Ausäthern erhält man eine ätherische Lösung des freien Benzimido β-Chloräthyläthers

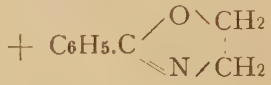


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25 2384 (1892).

dessen Zersetzung in der Kälte nach *Gabriel* und *Neumann* im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



salzsaurer Benzimidochloräthyläther



Phenyloxazolin

während in der Wärme unter den schon angeführten Erscheinungen β-Chloräthylbenzamid entsteht. Die letztere Reaktion habe ich wiederholt und die ätherische Lösung des Imidoäthers in drei Teile geteilt. Mit diesen wurden folgende Versuche gemacht:

1. Eine Probe gab mit Wasser ausgeschüttelt auf Zusatz von Silbernitratlösung eine kaum wahrnehmbare Opalescenz.

2. Eine zweite Portion wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Aether entfernt war, wobei in wenigen Sekunden die ganze Masse erstarrte. In diesem Moment wurde sie abgekühlt und mit Aether gewaschen. Die wässrige Lösung der Krystallmasse gab mit Silbernitrat einen starken Niederschlag von Chlorsilber. Es lag also ein in Wasser lösliches salzsaures Salz vor.

3. Dieser Teil wurde genau wie bei Teil 2 im Wasserbad erwärmt, jedoch längere Zeit und zwar solange bis die zuerst entstandene Krystallisation wieder geschmolzen war. Darauf wurde ebenfalls mit Aether und Wasser versetzt. Silbernitrat brachte hier nur eine geringe Trübung hervor. Das inter-

mediär gebildete salzsaure Salz war also durch Erhitzen in Chloräthylbenzamid und das Chlor wieder in nicht ionisirbaren Zustand übergegangen.

Untersuchung des Zwischenproduktes.

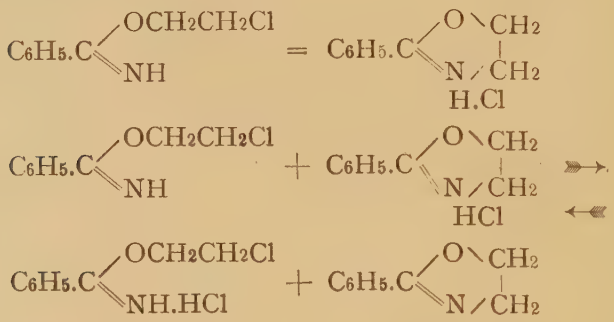
Da, wie erwähnt, in dem intermediär gebildeten salzsauren Salz nach Gleichung I das Phenyloxazolinhydrochlorid vermutet wurde, so wurde dasselbe in einem mit grösseren Quantitäten gemachten Versuch neu dargestellt. Die auf dem Wasserbad erstarrte Masse wurde rasch in einer Kältemischung abgekühlt und mit Aether zerrieben. Der Aether nimmt ein Oel auf, das sich durch seinen charakteristischen Geruch und seine sonstigen Eigenschaften als freies Phenyloxazolin erwies. Die Krystallmasse hatte den Schmelzpunkt 147—148°, der ebenfalls, wie schon früher erwähnt, nach zweitägigem Stehen im Exsikkator auf 152° stieg und erwies sich auch bei der Analyse als salzsaurer Benzimidochloräthyläther. Zu diesem Zweck wurde die Substanz mit chlorfreiem Kalk geglüht und das Chlor als Silberchlorid bestimmt.

0,1186 gr gaben 0,1523 AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}ONCl_2$	Gef.
32,27 % Cl	31,70 % Cl.

Daraus geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass die erste Phase der Umlagerung von freiem Benzimido-β-Chloräthyläther in β-Chloräthylbenzamid auch in der Wärme dieselbe ist wie in der Kälte, indem sich nach der oben citirten Gleichung von *Gabriel* und *Neumann* die Hälfte des Imidoäthers

in Phenyloxazolin umwandelt und die andere Hälfte mit der abgespaltenen Salzsäure das salzsaure Salz des Imidoäthers zurückbildet. Vermutlich wird auch dieser Vorgang in zwei Phasen und nach unserer Kenntnis von derartigen Reaktionen nicht vollständig verlaufen.



Die Konkurrenz des einen Moleküls Salzsäure um die beiden Moleküle der zwei Basen (Benzimido β-Chloräthyläther und Phenyloxazolin) muss zu einem Gleichgewichtszustand führen, in welchem allerdings der Benzimidochloräthyläther als die stärkere Base weitaus den Hauptteil der Salzsäure erhalten wird.

Von den in der ersten Phase entstehenden Produkten:

1. Salzsaurer Benzimido-β-Chloräthyläther
2. Phenyloxazolin
3. Salzsaures Phenyloxazolin

sind daher, wie das Experiment auch ergab, die ersten beiden in der grössten Menge vorhanden. Diese beiden verwandeln sich aber, wie aus den von mir bestätigten Angaben von *Gabriel* und *Neumann* hervorgeht, für sich nicht in β-Chlor-

äthylbenzamid. Wenn sie also allein vorhanden wären, könnte letzteres nicht entstehen. Wohl aber verwandelt sich ein Gemisch von 1 und 2 beim Erhitzen auf dem Wasserbad in Chloräthylbenzamid, wie folgender Versuch beweist.

Chloräthylbenzamid aus Phenyloxazolin und salzsaurem Benzimidochloräthyläther.

Phenyloxazolin und salzsaurer Benzimidochloräthyläther wurden im Verhältnis von Molekül zu Molekül und zwar 0,3020 g von ersterem und 0,4519 g von letzterem vermischt und in einem geschlossenen Erlenmeyer ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Gemisch zum grössten Teil verflüssigte. Das erhaltene Produkt behandelte ich mit Ligroin zur Entfernung des gebildeten Chloräthylbenzamids und erhielt von letzterem 0,3770 g, während 0,3660 g salzsaurer Benzimidoäther unverändert geblieben waren. Behufs genauer Feststellung wurden von beiden Produkten die Schmelzpunkte gemacht. Der des Chloräthylbenzamids lag bei 102° und der des salzsauren Benzimidoäthers bei 148—149°, was mit den bekannten Schmelzpunkten beider Körper übereinstimmt. Wenn auch die Bildung von Chloräthylbenzamid unter den eingehaltenen Bedingungen nicht vollständig war, so kann hieran die Kürze der Zeit das Verdampfen des ziemlich flüchtigen Phenyloxazolins eventuell schuld sein.

Wenn man sich diesen Vorgang erklären will, so bleibt nur noch die Annahme übrig, dass es das salzsaure Phenyloxazolin ist, welches sich in

dem Gemisch von salzsaurem Benzimido-β-Chloräthyläther und Phenyloxazolin bildet und dann seinerseits in β-Chloräthylbenzamid nach der früheren Gleichung II übergeht. Es ist nun schon angeführt worden, dass nach dem Massenwirkungsgesetz ein Gleichgewichtszustand, wenn auch in untergeordneter Menge, vorhanden sein muss und, wenn er sich selbst weiter verändert, selbstverständlich auf Kosten der anderen Substanzen immer wieder bildet, so dass schliesslich Alles umgewandelt werden kann. Zur Vervollständigung des Beweises blieb also noch die Darstellung des salzsauren Phenyloxazolins und die Untersuchung seines Verhaltens beim Erhitzen übrig. *Gabriel* und *Neumann* hatten nur wässrige Lösungen des Salzes in Händen gehabt und allerdings beim Eindampfen desselben β-Chloräthylbenzamid erhalten. Es schien mir aber nicht überflüssig, an der festen Substanz die Umwandlung unter Ausschluss von Wasser nachzuweisen.

Darstellung des salzsauren Phenyloxazolins.

Phenyloxazolin, das ich nach Vorschrift von *Gabriel* und *Neumann* durch Zersetzung von 1 Molekül Chloräthylbenzamid mit 1 Molekül Natronlauge in verdünnter wässriger Lösung dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt hatte, wurde in der vierfachen Menge absoluten Aethers gelöst und in diese Mischung unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Verdunsten des Aethers und dem Absaugen der Salzsäuredämpfe mit absolutem Aether

gut gewaschen und dann getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 90 %, das Salz hatte den Schmelzpunkt 81°. Zur Identifizirung desselben wurde es in das von *Gabriel* und *Neumann* direkt aus dem Phenyloxazolin hergestellte Chlorplatinat folgendermassen übergeführt. Aus der angesäuerten wässrigen Lösung des salzsauren Phenyloxazolins fiel auf Zusatz von Platinchlorid sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser erhielt ich das Salz in schwerlöslichen orangegelben Nadeln, welche bei 220° schwarz werden und bei 235° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1010 gr gaben 0,0278 gr Platin.

Berechnet für $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$ Gef.:

27,65 % Pt. 27,52 %.

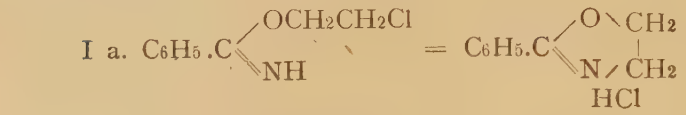
Umlagerung des salzsauren Phenyloxazolins in Chloräthylbenzamid.

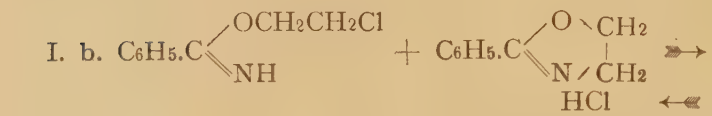
Erhitzt man das bei 81° schmelzende salzsaure Phenyloxazolin in einem zugeschmolzenen Schmelzröhrchen langsam höher, so bemerkt man, dass die Substanz bei 90—95° wieder erstarrt, um dann abermals etwas über 100° zu schmelzen. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Ligroin behandelt und Chloräthylbenzamid vom Schmelzpunkt 102 bis 103° erhalten. 0,6 g angewandtes salzsaures Phenyloxazolin ergaben 0,5400 g Chloräthylbenzamid also 90 % an Ausbeute.

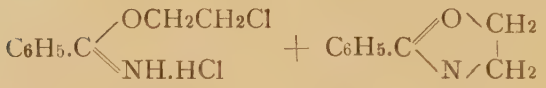
Ueberblick über die gewonnenen Resultate.

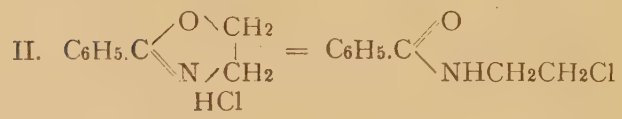
Der von *Gabriel* und *Neumann* als einfache Umlagerung aufgefasste Uebergang von Benzimido-

chloräthyläther erweist sich nach diesen Versuchen als ein Vorgang, der sich in den folgenden Gleichungen darstellen lässt:









Dass die Umlagerung schliesslich vollständig wird, lässt sich leicht einsehen. Der Vorgang I b muss in der Richtung von rechts nach links (im Sinne des untern Pfeils) ablaufen, da immer wieder salzsaures Phenyloxazolin verschwindet. Der dabei noch gebildete Imidoäther tritt wieder in die durch Gleichung Ia wiedergegebene Reaktion ein und so fort.

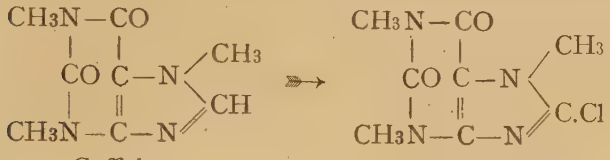
II. Kapitel.

Umlagerungen in der Harnsäuregruppe.

Um ein Beispiel eines cyklischen Imidoäthers oder Lactimäthers zu untersuchen, wählte ich die

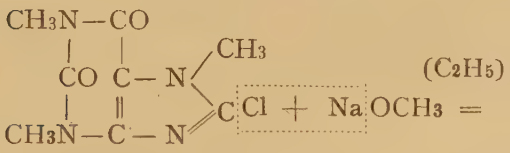
Anm. Die zu meinen Versuchen nötige Menge von Kaffein wurde mir von Herrn Prof. Dr. I. Tafel zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Aether des Hydroxykaffeins. Sie lassen sich bekanntlich aus dem Silbersalz des Hydroxykaffeins durch Jodalkyl darstellen. Ich wählte aber einen andern Weg. Kaffein wurde nach Vorschrift von *E. Fischer* und *Reese* [1]) in Chlorkaffein übergeführt

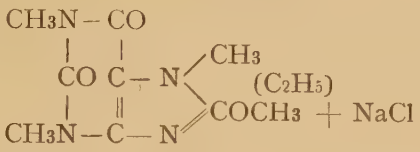


Caffein Chlorcaffein

und dieses durch Natriumalkylate in die Sauerstoffäther, wie folgt, verwandelt.



Chlorcaffein



Methoxycaffein

Umlagerung von Methoxykaffein in Tetramethylharnsäure.

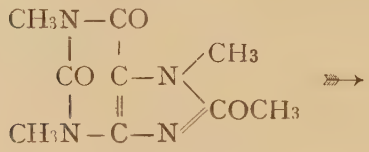
Methoxykaffein.

Nach *E. Fischer*'s [2]) Vorschrift wurde Chlorkaffein mit der molekularen Menge Natriummethylat und

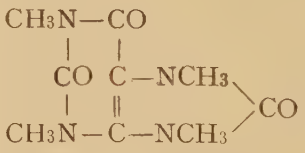
[1]) Annalen der Chemie 215 262.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17 1785.

überschüssigem Methylalkohol etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis unter Lösung des Chlorkaffeins und gleichzeitiger Ausscheidung von Natriumchlorid der Prozess beendet war. Es wurde nun von letzterem abfiltrirt und beim Erkalten der Lösung schied sich das Methoxykaffein als weisse Krystallmasse aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Methylalkohol zeigte es den angegebenen Schmelzpunkt von 174°. Methoxykaffein lagert sich leicht in Tetramethylharnsäure um.



Methoxycaffein



Tetramethylharnsäure
1, 3, 7, 9 Methyldioxypurin

Umlagerungsversuche.

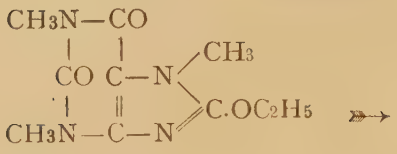
1 g des Präparates wurden nun zur Bestimmung der Umlagerungstemperatur in ein Rohr eingeschlossen und zunächst im Oelbad auf 180° 1 Stunde lang erhitzt. Da ich keine Veränderung wahrnehmen konnte, so steigerte ich die Temperatur nach einstündigem Erhitzen immer um je 10 Grad. Beim Erhitzen auf 190—200° wurde nun die bei 174° geschmolzene Substanz wieder fest, um dann

erst wieder über 220° zu schmelzen. Nach Feststellung dieser Beobachtungen schloss ich nun 2 g in ein Röhrchen ein und erhitzte auf 200 Grad 3 Stunden lang. Nach 1 1/2 stündigem Erhitzen hatte die Substanz sich schon zum Teil umgelagert, war aber erst nach dreistündigem Erhitzen vollständig erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck, dagegen ein ziemlich starker Geruch nach Methylamin bemerkbar, gleichzeitig hatte die Substanz sich gelb gefärbt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich schliesslich das umgelagerte Produkt in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°, die Tetramethylharnsäure. Zur Identifizirung als solche wurde das Salz nun analysirt.

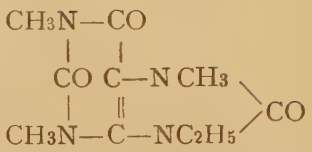
0,1200 gr gaben	0,2152 gr CO_2
„	0,0586 gr H_2O
0,1194 gr „ (18 t° u. 745 mm)	26,7 ccm N
Berechnet für $C_9H_{12}N_4O_3$	Gef:
48, 21 % C	48,09 %
5, 3 % H	5,42 %
25 % N	25,3 %

Die Ausbeute von 2 g Methoxykaffein betrug 1,85 g an roher Tetramethylharnsäure und 1,5 an analysenreiner Substanz. Dieselbe ist mithin fast quantitativ.

Umlagerung von Aethoxykaffein in Trimethyläthylharnsäure.



Aethoxycaffein



Trimethyläthylharnsäure

1, 3, 7-Methyl-9-äthylharnsäure

Aethoxykaffein.

Zur Darstellung desselben ging ich auch vom Chlorkaffein aus. 10 g Chlorkaffein, das nach Vorschrift von *E. Fischer*[1]) und *Reese* durch Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung von Kaffein in Chloroform dargestellt worden war, wurden mit der berechneten Menge von Natriumäthylat und 50 g absoluten Alkohols in einem kleinen Erlenmeyer am Rückflusskühler 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Chlorkaffein unter Ausscheidung von Chlornatrium in Lösung ging. Es wurde nun von letzterem abfiltrirt und es schied sich dann beim Erkalten der Lösung das Aethoxykaffein quantitativ aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt ich es in Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. *E. Fischer*[2])

[1]) Annalen der Chemie 215. 262.

[2]) Annalen der Chemie 215. 262.

hatte denselben Körper schon früher dargestellt, nur war er dabei vom Bromkaffein ausgegangen.

Umlagerungsversuche.

Das vollständig wasserfreie Präparat wurde nun zur Bestimmung der günstigsten Umlagerungstemperatur in eine kleine Röhre eingeschlossen und im Oelbad erhitzt. Erwähnt sei noch, dass die geringsten Mengen von Wasser störend wirken.

1. Versuch. Ich erhitzte zunächst 2 Stunden lang auf 200° und fand durch Kontrolle des Schmelzpunktes, dass das Produkt bei dieser Temperatur sich nicht umgelagert hatte. Die gewöhnlich angewandte Temperatur von 200° war also zu nieder.

2. Versuch. Ich steigerte nun langsam die Temperatur von 10 bis zu 10 Grad, bis ich bei 240° angelangt war und durch Schmelzpunktproben die Umlagerung bei dieser Temperatur festgestellt hatte. Nach diesen Vorversuchen wurden nun 1.5 g Aethoxykaffein 4 Stunden lang auf 240° erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen war die Substanz schon teilweise fest geworden, nach vierstündigem Erhitzen jedoch erstarrte sie fast vollständig. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck, jedoch ein Geruch nach Methylamin zu bemerken; auch hatte sich das Präparat gelb gefärbt. Die umgelagerte Substanz wurde nun mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und stellte mikroskopisch kleine Täfelchen von rhombischer sechseckiger Form dar. Der Schmelzpunkt liegt bei

Krystallform

197—198°. Ausbeute: Von 1,5 g angewandter Substanz erhielt ich 1,4 g Rohprodukt und 0,9 g

analysenreiner Substanz. Der Voraussetzung nach musste sich das Aethoxykaffein ebenso umlagern, wie das Methoxykaffein d. h. das am Sauerstoff substituirte Produkt in das am Stickstoff substituirte übergehen. Die erhaltene Substanz ist noch unbekannt.

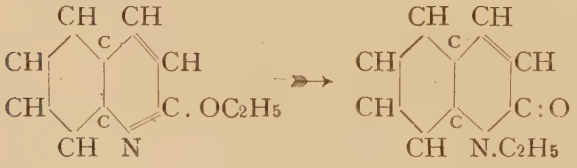
0,1200 gr gaben 0,2208 gr CO_2
0,0650 gr H_2O
0,1300 gr „ (15 t^0 u. 750 mm) 27,1 ccm N

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O_3$	Gef:
50,42 % C	50,18 % C
5,88 % H	6,02 % H
23,53 % N	24 % N

III. Kapitel.

Verhalten des Aethyläthers des Carbostyrils.

Nach den bisher erhaltenen Resultaten sollte das Aethylcarbostyril oder Aethoxychinolin in N-Aethylkarbostyril übergehen.



Aethylcarbostyril Pseudocarbostyril

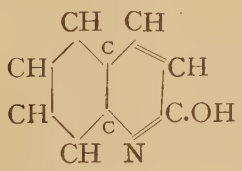
Beide Körper sind von *Friedländer* und *Weinberg*[1]) aus Karbostyril erhalten worden. Der erste ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 266° dessen Darstellung unten beschrieben wird, der zweite

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15 335 und 1422.

Körper, der „Pseudocarbostyriläther“ wird auf folgende Weise gewonnen: 1 Theil Carbostyril wird mit 8—10 Theilen Alkohol und 1,5 Th. Jodäthyl am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Zusatz einer geringen Menge Natriumäthylats bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erhitzt, wobei sowohl der Sauerstoff- als auch der Stickstoffäther in annähernd gleichen Mengen entsteht. Der Sauerstoffäther ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird auf diese Weise entfernt. Aus dem Rückstande kann nun auf Zusatz von Natronlauge das Pseudokarbostyril durch Extraktion mit Aether isolirt werden. Aus heissem Petroläther umkrystallisirt stellt es kleine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 53—55° dar.

Merkwürdiger Weise verändert sich O-Aethylcarbostyril viel schwieriger als die andern Lactimäther und gibt bei genügend hoher Temperatur eine geringe Menge einer andern Substanz, deren Konstitution noch nicht ganz feststeht.

Carbostyril.

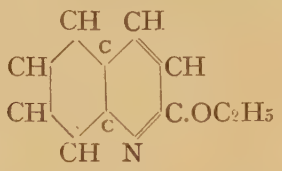


Das Carbostyril wurde nach Vorschrift von *Erdmann*[1]) aus Chinolin und einer starken Chlor-

[1]) Erdmann Org. Präparate 514.

kalklösung durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad dargestellt und in Mengen von 3 g bei 10 g angewandten Chinolin erhalten. Zu dem von *Erdmann* angegebenen Schmelzpunkt sei erwähnt, dass derselbe für vollständig wasserfreies Carbostyril 198—199° beträgt, während das 1 Molekül Wasser enthaltende Präparat den Schmelzpunkt 188° hat.

O-Aethylcarbostyril.



Dasselbe kann nach Vorschrift von *Friedländer* und *Weinberg*[1]) auf zwei Wegen gewonnen werden. 1. aus dem Silbersalz des Karbostyrils durch Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol bei einer Temperatur von 70—80°. 2. Aus dem Monochlorchinolin mit der berechneten molekularen Menge alkoholischer Kalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Obwohl erstere Methode nach Angabe beider Forscher quantitativ verlaufen soll, so konnte ich durch verschiedene Versuche dies nicht erreichen, während ich auf dem zweiten Wege eine fast quantitative Ausbeute erhielt. Bei Bestimmung des Siedepunktes fand ich denselben bei 140° und 14 mm Druck und bei gewöhnlichem Druck bei 266° wie *L. Knorr*[2]) dies schon früher im Gegensatze zu obigen Forschern,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15 1422 und 335.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30 930.

die den Siedepunkt von 255° angeben, konstatirt hatte.

Umlagerungsversuche.

1. Versuch. 1 g des Aethers wurde in eine vorher evacuirte Röhre eingeschmolzen und zunächst 1 Stunde lang im Oelbad auf 210° erhitzt, jedoch keine Veränderung sowohl in der Farbe als auch im Siedepunkt bemerkt. Ich steigerte nun die Temperatur bis zu der des Siedepunktes des Aethers 266°, aber auch hier trat noch keine Veränderung ein. Es wurde nun 1 Stunde lang auf 290° erhitzt und dann 1 Stunde auf 300°. Hiebei färbte sich die Substanz ganz dunkelbraun und beim Erkalten des Röhrchens schied sich ein krystallinischer Körper aus. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken. Durch Ausäthern wurde nun der unveränderte Carbostyriläther entfernt und durch Bestimmung des Siedepunktes festgestellt. Die 0,1600 g betragende feste Substanz wurde nun mehrmals in Alkohol umkrystallisirt und stellte sich als Carbostyril vom Schmelzpunkt 197° heraus. Die Temperatur war also zu hoch.

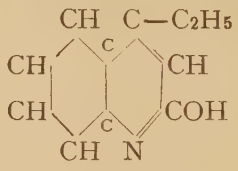
2. Versuch. Es wurden 1,3 g Substanz 2 1/2 Stunden lang auf 280° erhitzt, hiebei war die Substanz ganz dickflüssig geworden und hatte eine dunkle Farbe angenommen. Die ganze Masse wurde nun im Soxletapparat mit Aether mehrere Stunden lang extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers ein hellgelbes Oel erhalten, das alsbald erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich einen noch etwas gelb gefärbten Körper

vom Schmelzpunkt 168°). Die erhaltene Menge ist jedoch sehr gering gewesen. Bei 1,3 g angewandtem Ester bekam ich nur 0,1 g ungereinigter Substanz. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0869 gr gaben 6,8 ccm N
bei 15 t° und 740 mm

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$	Gef.
8,09 % N	8,6 % N.

Bei diesem Versuch war also der erwartete am Stickstoff substituirte Aether, welcher den Schmelzpunkt 53—55° haben sollte, nicht entstanden. Dagegen war jedoch in ganz geringer Menge ein Körper erhalten worden, welcher mit einem von *Bayer* und *Jackson*[1]) schon längst dargestellten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylhydrokarbostyril als Nebenprodukt erhaltenen Aethylkarbostyril identisch su sein scheint. Die Konstitution war von den beiden Forschern nicht sicher erwiesen worden. Der Körper wurde aber aus Analogiegründen als C-Aethylcarbostyril angesehen:



C-Aethylcarbostyril.

Die geringe Ausbeute verhinderte mich den auffallenden Vorgang genauer zu verfolgen. Es hat aber den Anschein als ob hier eine Wanderung

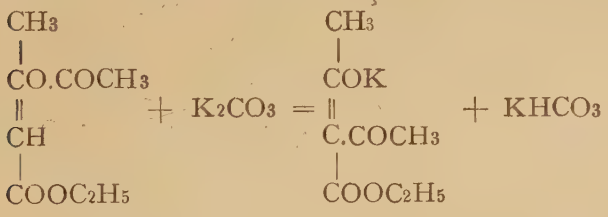
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13 120.

des Radikals an den Kohlenstoff, statt an den Stickstoff einträte. Möglicherweise könnte dies mit der Tendenz zur Erhaltung des wahren Pyridinringes zusammenhängen, welcher durch Uebergang in den N-Aether durch Wegfall einer Doppelbindung verändert worden wäre.

IV. Kapitel.

Intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen.

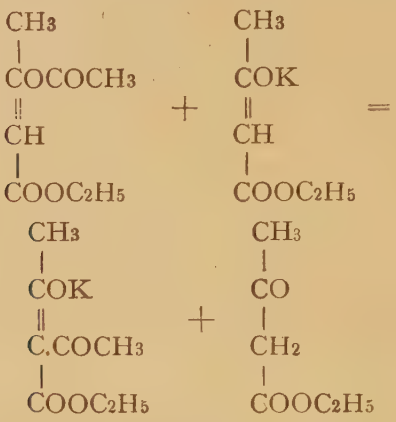
L. Claisen und *E. Haase*[1]) hatten laut Mitteilung in den Berichten die interessante Beobachtung gemacht, dass der O-Acetylacetessigester oder Acetoxycrotonsäureester in Berührung mit alkalischen Reagentien sehrt leicht in des Alkalisalz des Diacetessigesters übergeht, wie folgt:



Zur Beschleunigung der Reaktion fügte *Claisen* noch etwas Acetessigester hinzu, jedoch wirkt letzterer nur als Kontaktsubstanz, da der Verlauf ohne denselben nur langsamer, aber ebenfalls stattfindet. Der Vorgang erscheint demnach als eine Reaktion zwischen einem Molekül O-Acetessigester und 1 Molekül Kaliumacetessigester, welch letzterer allerdings nur in sehr geringer Menge vorhanden zu

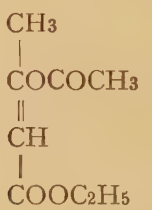
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33 3778 (1900).

sein braucht, da er sich immer wieder zurückbildet. Die Formulirung des Prozesses ist folgende:



Dies kann man also als eine indirekte Umlagerung bezeichnen. Zu gleicher Zeit wie *Claisen* und *Haase* hatte ich beobachtet, dass sich auch eine direkte Überschiebung der Acylgruppe vom Sauerstoff an den Kohlenstoff durch einfaches Erhitzen, wenn auch nicht mit guter Ausbeute, erreichen lasse.

o-Acetylacetessigester.



Derselbe wurde nach Vorschrift *Claisen's*[1]) durch Eintragen von 1 1/2 Molekül Acetylchlorid das durch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33 3782 (1900).

vorherige Destillation über Dimethylanilin von überschüssiger Salzsäure befreit worden war, in eine Mischung von 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Acetessigester unter Eiskühlung dargestellt. Der Ester ist eine bei 14 mm Druck und 104—105° siedende wasserklare Flüssigkeit ohne Eisenchloridreaktion. Eine Hauptbedingung bei den folgenden Versuchen ist, dass der Ester vollkommen wasserfrei sei, was durch längeres Trocknen über Chlorcalcium erzielt wurde.

Umlagerungs-Versuche.

5 gr des trocknen Esters wurden in ein Bombenrohr eingeschlossen und bei einer Temperatur von 260° 3 Stunden lang erhitzt. Hiebei hatte sich die Flüssigkeit dunkel gefärbt und beim Öffnen der Röhre war ein grosser Gasdruck sowie der Geruch nach Essigäther vorhanden. Gleichzeitig hatte sich an den Wänden des Rohres eine dunkle harzige Masse abgeschieden. Die Flüssigkeit zeigte saure Reaktion und färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot. Die von 5 gr angewandtem Ester erhaltenen 3,5 gr wurden nun einer wiederholten Fraktion unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, lieferte das Produkt einen Vorlauf, der aus Essigäther bestand. Bei 80° entwickelten sich Nebel und bei 170° ging eine fast wasserklare Flüssigkeit über die behufs Reinigung einer nochmaligen Destillation und zwar im Vakuum unterworfen wurde. Es wurde hiebei ein bei 14 mm Druck und 75° übergehendes Destillat erhalten, das vollkommen farblos war. Die Flüssigkeit gab nun mit einer gesättigten Kupferacetatlösung versetzt ein hellblaues Kupfer-

salz, das durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es waren kleine stahlblaue Nädelchen, die beim Erhitzen im Reagensrohr sublimirten. Die Schmelzpunktbestimmung ergab folgendes. Bei 160° wurde die Substanz grün und ging bei 230° in braun über ohne zuschmelzen. Die Kupferbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,1504 gr gaben 0,0456 gr Cu O

Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ Gef.

24,10% Cu 24,20% Cu

Es war somit nachgewiesen worden, dass sich Acetylaceton gebildet hatte. Die Ausbeute ist gering und beträgt gegen 2%.

Um nun den Diacetessigäther selbst zu erhalten, wurden dieselben Versuche, jedoch bei niederer Temperatur ausgeführt. Es hat sich nun bei den zahlreichen Versuchen, die zwischen 200—300° bei jedesmaliger Steigerung um 10° ausgeführt wurden, ergeben, dass der Diacetessigester nur innerhalb der Temperaturgrenzen von 230—260° entsteht. 5 gr des Esters wurden nun 3 Stunden lang auf 230° erhitzt, wobei sich dieselben Erscheinungen wie oben beim Acetylaceton zeigten. Es war ein grosser Gasdruck vorhanden sowie auch ein stark auftretender Geruch nach Essigäther. An den Wänden des Rohres hatte sich eine harzige Masse abgeschieden, deren Untersuchung nichts feststellte Beim Ausziehen derselben mit Äther hinterblieben nach dem Verdunsten des letzteren harzige Rückstände. Die von 5 gr Ausgangsmaterial erhaltenen

3,5 gr Ester wurden nun behufs Reinigung wiederholt fraktionnirt. Hiebei wurde zuerst Essigäther und schliesslich bei der Destillation im Vakuum eine bei 12 mm Druck und 95—97° siedende Flüssigkeit erhalten, von welcher die Analyse folgendes Resultat gab.

0,1500 gr gaben 0,3049 gr CO_2
0,1021 gr H_2O

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gef.
55,80 % C	55,43 % C
7,00 % H	7,40 % H

Da die Substanz eine rote Eisenchloridreaktion gab, so hatte eine Umwandlung stattgefunden und die Flüssigkeit war mithin ein Gemisch von O-Acetylacetessigester und C Acetylester. Dasselbe wurde nun behufs Trennung der beiden Ester mit Natronlauge behandelt. Die ätherische Lösung wurde nun unter guter Eiskühlung mit 15 % Natronlauge ausgeschüttelt. In den Äther ging der unveränderte O-Acetylacetessigester, während in der Natronlauge der C-Acetylacetessigester verblieb, Aus dem letzteren wurde nun mittelst verdünnter Schwefelsäure der C-Acetylester in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl gab auf Zusatz einer konzentrirten Kupferacetatlösung ein dunkelblaues Kupfersalz, das ich aus Alkohol umkristallisirte und über Schwefelsäure trocknete. Der Schmelzqunkt lag bei 148°. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,1290 gr gaben 0,0228 gr Cu O

Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ Gef.

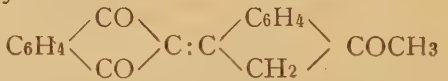
14,3 % Cu 14,18 % Cu

Es war mithin mit dem von *James*[1] dargestellten Kupfersalz des C-Acetylacetessigesters indentisch, wodurch der Übergang des o-Acetylderivates in das des C-Acetylderivates festgestellt war. Die Ausbeute war sehr gering, sie betrug gegen 1 %, wobei die umständliche Reinigungsmethode natürlich sehr ins Gewicht fällt. Iedenfalls zeigt sich, dass auch Acylgruppen intramolekulare Wanderungen ausführen können.

Anhang.

Versuche mit dem Methyläther des Bindons.

Vor einiger Zeit berichtete *E. Hoyer*[2] über einen Methyläther des Anhydrobisdiketohydrindens oder Bindons von *W. Wislicenus*[3]. Er hatte denselben erhalten, indem er in eine Suspension von Bindon in Methylalkohol in der Kälte Salzsäureges so lange einleitete bis die gelbe Farbe des Bindons völlig verschwunden war. An Stelle desselben war der Methyläther



in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 198 – 199° auskristallisirt.

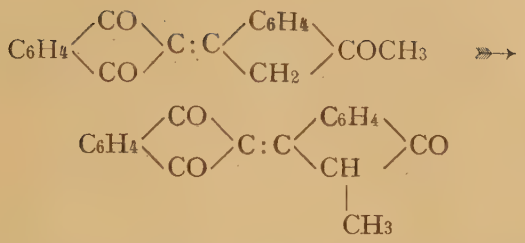
Um zu versuchen, ob sich dieser Sauerstoffäther durch einfaches Erhitzen in Methylbindon umlagern lasse,

---

[1]) Annalen der Chemie 226 213 (1884).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34 3269.

[3]) Annalen der chemie 246 347.



wurde dieses Produkt für sich oder mit Methylalkohol mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, in dem die Reaktion vorgenommen worden war, war stark verändert und in eine dunkel braune bis schwarze Masse verwandelt. Aus derselben liess sich im wesentlichen nur ein Kondensationsprodukt des Bindons das Tribenzoylenbenzol isoliren. Die Analyse ergab folgendes.

0,1100 gr gaben 0,3386 gr CO_2
0,0328 gr H_2O

Berechnet für	$(C_9H_4O)_3$	Gef.
84,38 % C		83,95 % C
3,12 % H		3,31 % H

Es kristallisirte aus Xylol in schönen gelben Nädelchen, der Schmelzpunkt liegt über 300°, was mit den Angaben von *Gabriel*[1] völlig übereinstimmt Eine Umlagerung in dem oben angedeuteten Sinne war daher nicht zu konstatiren. Der Methyläther hatte sich, wie das bei der hohen Temperatur verständlich ist, zersetzt.

Um ein Methylbindon auf anderem Weg zu erhalten wurde Kalium- bezw. Natriumbindon mit Jodmethyl behandelt. Et konnte eine geringe Menge

[1]) Ber. d. deutsch. chem Ges. 10 1557.

einer gelben bei 170° schmelzenden Substanz erhalten werden, die aus mikroskopisch kleinen Prismen bestand und möglicherweise das gesuchte Methylbindon war. Die geringe Ausbeute verhinderte jedoch eine nähere Untersuchung.

Über die Konstitution des Bindons sei bei dieser Gelegenheit noch folgende Bemerkung gemacht. *Hoyer* nimmt auf Grund der Esterifizirbarkeit durch Alkohol und Chlorwasserstoff an, dass dasselbe die Enolform sei. Bekanntlich lässt sich nun bei tautomeren Substanzen, zu denen das Bindon auch gehört, auf Grund vereinzelter chemischer Reaktionen kein sicheres Urteil über die Konstitution abgeben, da während der Reaktion Umlagerungen in unkontrollirbarer Weise eintreten können. Viel bessere Anhaltspunkte geben oft die physikalischen Eigenschaften und diese sprechen gegen die Annahme *Hoyer's*. Das an sich gelb gefärbte Bindon gibt mit Alkalien intensiv rot gefärbte Salze. Dies spricht entschieden dafür, dass die Konstitution der letzteren eine andere ist. Man wird in der Annahme nicht fehl gehen dass das freie Bindon nach der ursprünglichen Ansicht von *W. Wislicenus* Keton ist, die Salze aber und ebenso der rote Methyläther *Hoyer's* sich von der Enolform ableiten.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Körber, Sohn des Kaufmanns Lorenz Körber und dessen Ehefrau Margaretha Körber geborene Kronenberger, geboren zu Würzburg am 27. Januar 1874 katholischer Konfession, besuchte das humanistische Gymnasium bis zur zweiten Gymnasialklasse und widmete mich von da dem pharmazeutischen Beruf. Im Sommersemester 1900 legte ich an hiesiger Universität das pharmazeutische Staatsexamen mit Note I ab und setzte auf Grund desselben mein Studium in der Chemie fort. Das chemische Verbandexamen bestand ich im Februar 1900. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen beziehungsweise Praktika der Herrn Professoren und Docenten: Hantzsch, Hauptfleisch, Kraus, Medicus, Regel, Reitzenstein, Röntgen, Tafel, Wien, Wislicenus. Allen meinen sehr verehrten Herrn Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.